

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-036669

(43)Date of publication of application : 07.02.1989

(51)Int.Cl. C09J 3/14
 C09J 3/14
 C09J 7/02
 C09J 7/02
 C09J 7/02
 C09J 7/02
 // C08F220/22
 C08F220/26
 C08F220/38
 C08F220/68
 C08F226/02

(21)Application number : 62-192501

(71)Applicant : UNION OIL CO CALIF

(22)Date of filing : 31.07.1987

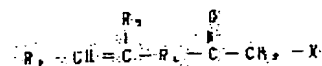
(72)Inventor : GAYLEN M NATSON
 PAUL J STEINWOND
 JOZEF J WILTINSKI
 SPADA LONNIE T

(54) PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a pressure sensitive adhesive for wall paper materials, etc., having a superior shear holding value and an acceptable adhesive strength and stickiness, by using a specified conjugated diolefin polymer, etc., which contains polymerizable functional groups shown by a specific structural formula.

CONSTITUTION: The objective adhesive consists of a polymer containing at least one polymerizable functional monomer shown by the formula [wherein, R1 is a divalent organic group having at least three atoms along the direction of its length; R5 and R6 are each H, OH, a halogen atom, thio group, amino or a monovalent organic group; X is CO, R4 (R4 is H or a monovalent organic group), -CN], wherein the polymer is the one selected from the group comprising (A) a conjugated diolefin polymer (B) an olefin ester copolymer, (C) an olefinic unsaturated carboxylate ester, (D) an alkenylether polymer and (E) combination of these.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-36669

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月7日

C 09 J 3/14

CEJ

JDE

JJW

6681-4J

A-6770-4J ※審査請求 未請求 発明の数 7 (全22頁)

7/02

⑭ 発明の名称 感圧接着剤および接着性物品

⑮ 特 願 昭62-192501

⑯ 出 願 昭62(1987)7月31日

⑰ 発 明 者 ゲイレン・エム・ナツ アメリカ合衆国カリフォルニア州92686 ヨルバ リンダ
トソン リオ デ プラタ18436
⑱ 発 明 者 ボール・ジェイ・ステ アメリカ合衆国カリフォルニア州92670 プラセンチア
インウオンド ウォリン1214
⑲ 発 明 者 ヨゼフ・ジェイ・ウィ アメリカ合衆国カリフォルニア州92686 ヨルバ リンダ
ルチンスキー パセオ デ ラ ランブラ20775
⑳ 出 願 人 ユニオン・オイル・コ アメリカ合衆国カリフォルニア州 90017 ロサンゼルス
ンパニー・オブ・カリ ウェスト フィフス ストリート 1201
フォルニア

㉑ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 感圧接着剤および接着性物品

2. 特許請求の範囲

1. 常態粘着性の感圧接着剤において、

次式：



(式中のR₁は長さ方向に少くとも3個の原子を有する二価有機基、R₂およびR₃は独立に水素原子、水酸基、ハロゲン原子、チオ基、アミノ基または一価有機基、Xは-CO-R₄基

(ただし、R₄は水素原子または一価有機基を示す)または-CN基を示す)で表わされる少くとも1種の重合性官能単量体を含有する重合体であって、該重合体は

(i) 少くとも30重量%の4〜8個の炭素原子を有する1種以上の共轭ジエン単量体および0〜70重量%の1種以上のアルケニル置換モノアロマチック単量体を含有する共轭ジオレフィン重合体、

(2) 少くとも1重量%の4個以下の炭素原子を有するモノオレフィン単量体および少くとも40重量%の飽和カルボン酸のアルケニルまたはアルケノールエステルを含有するオレフィンエステル重合体、

(3) 少くとも40重量%の重合したオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体を含有するオレフィン系不飽和カルボン酸エステル重合体、

(4) 少くとも30重量%のアルケニルエーテル単量体単位を含有するアルケニルエーテル重合体、および

(5) これらの組合せ

からなる群から選定した重合体であることを特徴とする感圧接着剤。

2. 前記重合体は0℃以下のT_gを有し、0.1〜40重量%の前記官能単量体を含有している特許請求の範囲第1項記載の接着剤。

3. 前記重合体は0℃以下のT_gを有し、前記接着剤は少くとも20重量%の前記共轭ジオレ

特開昭64-36669(2)

フィン重合体を含有し、該共軛ジオレフィン重合体は少くとも5重量%の前記モノアロマチック単量体および少くとも0.1重量%の前記官能単量体を含有している特許請求の範囲第1項記載の接着剤。

4. 前記モノアロマチック単量体はスチレンであり、前記共軛ジオレフィンはブタジェン、イソブレンおよびこれらの組合せからなる群から選定した化合物であり、前記接着剤はさらに粘着付与剤を含有している特許請求の範囲第3項記載の接着剤。
5. 前記重合体はさらにアクリル酸、イタコン酸およびこれらの組合せからなる群から選定した化合物を0.2～10重量%含有している特許請求の範囲第3項記載の接着剤。
6. 前記重合体はさらにアクリル酸、イタコン酸およびこれらの組合せからなる群から選定した化合物を含有している特許請求の範囲第1項記載の接着剤。
7. 前記重合体は0.1～10重量%の前記官能単

記載の接着剤。

14. R_1 は長さ方向に3～40個の原子を有する二価有機基を示し、 X は $-CO-R_2$ 基を示す特許請求の範囲第1項記載の接着剤。
15. 前記重合体は少くとも0.1重量%の次式：

$$R_1-CH-C(=O)-C(=O)-Y-R_2-Z-C(=O)-CH_2-X$$
 (式中の R_1 、 R_2 および Y は特許請求の範囲第1項のものと同一のもの、 R_2 は二価有機基、 Y および Z は独立に酸素原子、硫黄原子または NR 基(但し、 R は水素原子または一価有機基を示す)を示す)で表わされる少くとも1個の官能単量体を含有している特許請求の範囲第1項記載の接着剤。
16. R_1 は水素原子または8個以下の炭素原子を有するアルキル基、 R_2 は長さ方向に少くとも2個の炭素原子を有する二価有機基を示し、前記接着剤は少くとも5重量%の前記モノアロマチック単量体を含有する少くとも20重量%の前記共軛ジオレフィン重合体を含有して

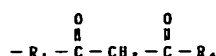
量体を含有している特許請求の範囲第1項記載の接着剤。

8. 前記重合体は0.1～5重量%の前記官能単量体を含有している特許請求の範囲第1項記載の接着剤。
 9. 23.9℃(75°F)において少くとも500分のせん断保持値を有する特許請求の範囲第1項記載の接着剤。
 10. 23.9℃(75°F)において少くとも500分のせん断保持値を有し、かつ少くとも363g(0.8ポンド)/12.7mm(1/2インチ)のルーバック値を有する特許請求の範囲第6項記載の接着剤。
 11. 前記重合体は多価の金属、化合物および錯体を実質的に含有していない特許請求の範囲第1項記載の接着剤。
 12. 前記重合体は架橋剤を実質的に含有していない特許請求の範囲第1項記載の接着剤。
 13. 23.9℃(75°F)において少くとも50分のせん断保持値を有する特許請求の範囲第12項
- いる特許請求の範囲第13項記載の接着剤。
17. Y および Z はそれぞれ酸素原子を示す特許請求の範囲第16項記載の接着剤。
 18. 前記重合体はアセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレートおよびこれらの組合せからなる群から選定した1種の化合物を0.1～10重量%含有している特許請求の範囲第1項記載の接着剤。
 19. 前記重合体は1重量%未満の N -メチロールアミドを含有している特許請求の範囲第1項記載の接着剤。
 20. 前記重合体は N -メチロールアミドを実質的に含有していない特許請求の範囲第1項記載の接着剤。
 21. 前記重合体は重合性カルボン酸単量体を含有している特許請求の範囲第1項記載の接着剤。
 22. 前記重合体はさらに10個以下の炭素原子を有するオレフィン系不飽和カルボン酸、該オレフィン系不飽和カルボン酸のアルコール

特開昭64-36669 (3)

ルエステルおよびこれらの組合せからなる群から選定した1種の重合性酸を少くとも0.1重量%含有している特許請求の範囲第1項記載の接着剤。

23. 常態粘性の感圧接着剤において、次式：



(式中の R_1 は長さ方向に少くとも3個の原子を有する二価有機基、 R_2 は水素原子または一価有機基を示す)で表わされるペンダント官能基を有する重合体であって、該重合体は

- (1) 少くとも30重量%の4~8個の炭素原子を有する1種以上の共軛ジェン単量体および0~70重量%の1種以上のアルケニル置換モノアロマチック単量体を含有する共軛ジオレフィン重合体、
- (2) 少くとも1重量%の4個以下の炭素原子を有するモノオレフィン単量体および少くとも40重量%の飽和カルボン酸のアルケニ

ルまたはアルケノールエステルを含有するオレフィンエステル共重合体、

ルまたはアルケノールエステルを含有するオレフィンエステル共重合体、

- (3) 少くとも40重量%の重合したオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体を含有するオレフィン系不飽和カルボン酸エステル重合体、
 - (4) 少くとも30重量%のアルケニルエーテル単量体単位を含有するアルケニルエーテル重合体、および
 - (5) これらの組合せ
- からなる群から選定した重合体であることを特徴とする感圧接着剤。
24. 前記重合体は少くとも0.1重量%の前記ペンダント官能基を有する特許請求の範囲第23項記載の接着剤。
25. 23.9℃ (75 °F) において少くとも1,000分のせん断保持値を有する特許請求の範囲第24項記載の接着剤。
26. 前記重合体は架橋剤およびその残留物を実質的に含有していない特許請求の範囲第23項

記載の接着剤。

27. R_1 は次式：

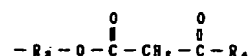


(式中の Y および Z は独立に酸素原子、硫黄原子または NR_4 基(ただし、 R_4 は水素原子または一価有機基を示す)を示し、 R_3 は長さ方向に少くとも2個の原子を有する二価有機基を示す)で表わされる基を示す特許請求の範囲第23項記載の接着剤。

28. R_3 は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルキレンオキシ基、アルキレンイミン基またはアルキレンチオ基を示す特許請求の範囲第27項記載の接着剤。
29. R_1 はエチレン基、 R_2 はメチル基を示し、前記重合体は0.1~10重量%の前記官能単量体を含有している特許請求の範囲第23項記載の接着剤。
30. 前記重合体はさらに少くとも0.1重量%の重合性オレフィン系不飽和カルボン酸単量体

を含有している特許請求の範囲第23項記載の接着剤。

31. 常態粘性の感圧接着剤において、次式：



(式中の R_1 は長さ方向に少くとも2個の原子を有する二価有機基、 R_2 は水素原子または一価有機基を示す)で表わされるペンダント官能基を少くとも0.1重量%含有する重合体であって、該重合体は

- (1) 少くとも30重量%の4~8個の炭素原子を有する1種以上の共軛ジェン単量体および0~70重量%の1種以上のアルケニル置換モノアロマチック単量体を含有する共軛ジオレフィン重合体、
- (2) 少くとも1重量%の4個以下の炭素原子を有するモノオレフィン単量体および少くとも40重量%の飽和カルボン酸のアルケニルまたはアルケノールエステルを含有する

特開昭64-36669(4)

オレフィンエステル共重合体、

- (3) 少くとも40重量%の重合したオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体を含有するオレフィン系不飽和カルボン酸エステル重合体、

- (4) 少くとも30重量%のアルケニルエーテル単量体単位を含有するアルケニルエーテル重合体、および

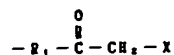
- (5) これらの組合せ

からなる群から選定した重合体であることを特徴とする感圧接着剤。

32. 前記重合体は少くとも0.1重量%の重合性オレフィン系不飽和カルボン酸単量体を含有している特許請求の範囲第31項記載の接着剤。

33. 常態粘着性の感圧接着剤において、

次式：



(式中の R_1 は長さ方向に少くとも3個の原子を有する二価有機基、 X は $-CO-R_2$ 基(た

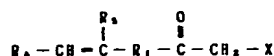
だし、 R_2 は水素原子または一価有機基を示す) または $-CN$ 基を示す) で表わされる少くとも1種の重合性官能単量体を含有する重合体であって、該重合体は

- (5) これらの組合せ

からなる群から選定した重合体であることを特徴とする感圧接着剤。

34. 感圧接着剤において、

少くとも0.1重量%の次式：



(式中の R_1 は長さ方向に少くとも3個の原子を有する二価有機基、 R_2 および R_3 は独立に水素原子、水酸基、ハロゲン原子、チオ基、アミノ基または一価有機基、 X は $-CO-R_4$ 基(ただし、 R_4 は水素原子または一価有機基を示す) または $-CN$ 基を示す) で表わされる少くとも1種の重合性官能単量体を含有する重合体であって、該重合体は

- (1) 少くとも30重量%の4~8個の炭素原子を有する1種以上の共轭ジェン単量体および0~70重量%の1種以上のアルケニル置換モノアロマチック単量体を含有する共轭

ジオレフィン重合体、

- (1) 少くとも30重量%の4~8個の炭素原子を有する1種以上の共轭ジェン単量体および0~70重量%の1種以上のアルケニル置換モノアロマチック単量体を含有する共轭ジオレフィン重合体、

- (2) 少くとも1重量%の4個以下の炭素原子を有するモノオレフィン単量体および少くとも40重量%の飽和カルボン酸のアルケニルまたはアルケノールエステルを含有するオレフィンエステル共重合体、

- (3) 少くとも40重量%の重合したオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体を含有するオレフィン系不飽和カルボン酸エステル重合体、

- (4) 少くとも30重量%のアルケニルエーテル単量体単位を含有するアルケニルエーテル

重合体、および

- (2) 少くとも1重量%の4個以下の炭素原子を有するモノオレフィン単量体および少くとも40重量%の飽和カルボン酸のアルケニルまたはアルケノールエステルを含有するオレフィンエステル共重合体、

- (3) 少くとも40重量%の重合したオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体を含有するオレフィン系不飽和カルボン酸エステル重合体、

- (4) 少くとも30重量%のアルケニルエーテル単量体単位を含有するアルケニルエーテル重合体、および

- (5) これらの組合せ

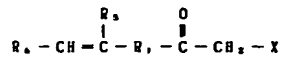
からなる群から選定した重合体の分散粒子が連続する水性媒質中に含有されている水性ラテックスからなることを特徴とする感圧接着剤。

35. 常態粘着性の感圧接着剤で一方の表面の少くとも一部分が被覆されている接着性物品に

特開昭64-36669(5)

において、

前記感圧接着剤が次式：



(式中の R_1 は長さ方向に少なくとも3個の原子を有する二価有機基、 R_2 および R_3 は独立に水素原子、水酸基、ハロゲン原子、チオ基、アミノ基または一価有機基、 X は $-CO-R_4$ 基(ただし、 R_4 は水素原子または一価有機基を示す)または $-CN$ 基を示す)で表わされる少なくとも1種の重合性官能単量体を含有する重合体であって、該重合体は

- (1) 少なくとも30重量%の4~8個の炭素原子を有する1種以上の共軛ジエン単量体および0~70重量%の1種以上のアルケニル置換モノアロマチック単量体を含有する共軛ジオレフィン重合体、
 - (2) 少なくとも1重量%の4個以下の炭素原子を有するモノオレフィン単量体および少なくとも40重量%の飽和カルボン酸のアルケニルまたはアルケノールエステルを含有するモノオレフィン重合体、
 - (3) 少なくとも40重量%の重合したオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体を含有するオレフィン系不飽和カルボン酸エステル重合体、
 - (4) 少なくとも30重量%のアルケニルエーテル単量体単位を含有するアルケニルエーテル重合体、および
 - (5) これらの組合せからなる群から選定した重合体であることを特徴とする接着性物品。
36. 前記重合体が0.1~5重量%の前記官能単量体を含有する特許請求の範囲第35項記載の接着性物品。
 37. 可視性基材を備え、23.9℃(75°F)において少なくとも50分のせん断保持値を有し、かつ少なくとも363g/12.7mm(0.8ポンド/1/2インチ)のルーバック値を有する特許請求の範囲第35項記載の接着性物品。
 38. 前記重合体は多価の金属、化合物および錯体を実質的に含有していない特許請求の範囲第35項記載の接着性物品。
 39. 前記重合体は架橋剤を実質的に含有していない特許請求の範囲第35項記載の接着性物品。
 40. R_1 は長さ方向に3~40個の原子を有する二価有機基を示し、 X は $-CO-R_4$ 基を示す特許請求の範囲第35項記載の接着性物品。
 41. 前記重合体がアセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレートおよびこれらの組合せからなる群から選定した1種の化合物を0.1~10重量%含有し、前記接着剤は少なくとも5重量%の前記モノアロマチック単量体を含有する少なくとも20重量%の前記共軛ジオレフィン重合体を含有する特許請求の範囲第35項記載の接着性物品。
 42. 前記重合体がさらに10個以下の炭素原子を有するオレフィン系不飽和カルボン酸、該オレフィン系不飽和カルボン酸のスルホアルキルエステルおよびこれらの組合せからなる群

ルまたはアルケノールエステルを含有するオレフィンエステル共重合体、

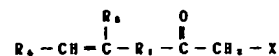
- (3) 少なくとも40重量%の重合したオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体を含有するオレフィン系不飽和カルボン酸エステル重合体、
 - (4) 少なくとも30重量%のアルケニルエーテル単量体単位を含有するアルケニルエーテル重合体、および
 - (5) これらの組合せからなる群から選定した重合体であることを特徴とする接着性物品。
36. 前記重合体が0.1~5重量%の前記官能単量体を含有する特許請求の範囲第35項記載の接着性物品。
 37. 可視性基材を備え、23.9℃(75°F)において少なくとも50分のせん断保持値を有し、かつ少なくとも363g/12.7mm(0.8ポンド/1/2インチ)のルーバック値を有する特許請求の範囲第35項記載の接着性物品。

から選定した1種の重合性酸を少なくとも0.5重量%含有する特許請求の範囲第35項記載の接着性物品。

43. (a) 少なくとも50重量%の前記共軛ジオレフィン単量体、少なくとも5重量%の前記アルケニル置換モノアロマチック単量体、0.1~10重量%の前記官能単量体、およびアクリル酸、イタコン酸およびこれらの組合せからなる群から選定した1種の化合物を含有する前記共軛ジオレフィン重合体、および(b) 粘着付与剤を含有する特許請求の範囲第35項記載の接着性物品。

44. 常態粘着性の感圧ホットメルト接着剤において、

次式：



(式中の R_1 は長さ方向に少なくとも3個の原子を有する二価有機基、 R_2 および R_3 は独立に水素原子、水酸基、ハロゲン原子、チオ基、ア

特開昭64-36669 (6)

ミノ基または一価有機基、Xは-CO-R₁基（ただし、R₁は水素原子または一価有機基を示す）または-CN基を示す）で置換される少くとも1種の重合性官能単量体を含有する重合体であって、該重合体は

- (1) 少くとも30重量%の4～8個の炭素原子を有する1種以上の共轭ジエン単量体および0～70重量%の1種以上のアルケニル置換モノアロマチック単量体を含有する共轭ジオレフィン重合体、
- (2) 少くとも1重量%の4個以下の炭素原子を有するモノオレフィン単量体および少くとも40重量%の飽和カルボン酸のアルケニルまたはアルケノールエステルを含有するオレフィンエステル共重合体、
- (3) 少くとも40重量%の重合したオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体を含有するオレフィン系不飽和カルボン酸エステル重合体、
- (4) 少くとも30重量%のアルケニルエーテル

単量体単位を含有するアルケニルエーテル重合体、および

(5) これらの組合せ

からなる群から選定した重合体であることを特徴とする感圧接着剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は感圧接着剤およびこのような接着剤を使用した接着性物品に関するものである。

常態粘着性の感圧接着剤(PSA)は、接着テープおよび圧力を加えることのみにより他の基材に容易に付着できるようにした他の物品のような種々の物品の製造に使用される。多くの接着剤は、使用温度における粘着性、接着力(剥離抵抗)、凝集力(せん断抵抗)、延び、弾性、色の透明度および安定性、ならびに日光および他の紫外線および腐蝕性放射線に対する抵抗性のような1種以上のバランスのとれた特性を有しているのが好ましい。このような感圧接着剤の1つ以上の特性を改善すると共にこのような特性の所要のバランスを維持することは、困難かつ予想し得ないことであ

る。接着剤の一つの特性を改善するために接着剤に何らかの変更を行うと、1つ以上の他の望ましい特性に悪影響を与えることがある。例えば、接着剤のせん断強さを、1つ以上の他の望ましい特性を犠牲にすることなく、改善するのは困難である。

基材に溶液、分散液(乳濁液)および/またはホットメルトとして塗布する場合には、種々の単量体のホモポリマーおよび共重合体が感圧接着剤として有用である。しかし、多くのPSAの用途は、せん断強さ以外の点では有用な重合体の示すことができる値より大きいせん断強さ値を必要とする。ある用途は少くとも約50分以上、すなわち500～10,000分程度のせん断強さ値(後述のせん断値試験によって測定した)を必要とする。PSAのせん断強さを改善する種々の方法があるが、これらの方法のすべてではないにしても多くは他の望ましい1種以上の特性に悪影響を与える。重合体の分子量を大きくしてせん断強さを改善することはできるが、この方法は普通粘着力および接着力を低

下させる。重合性カルボン酸のような極性単量体は凝集強さを大きくすることが多いが、接着力および粘着力を低下させることがある。N-メチロールアミドまたは他の架橋剤のような架橋用単量体は普通価格が高く、しかも粘着力および接着力を低下させることがある。また、架橋用単量体を使用すると加工性を低下させることがあり、また透明度、色安定性および紫外線安定性のような他の特性を損なうことがある。

また、感圧接着剤の適性は、接着剤およびこれを含む物品の製造の容易さによって影響され、環境および人の安全に対する危険性によっても影響される。例えば、PSAは基材にホットメルト、重合体溶液または重合体を水性媒質中に分散させた分散液として塗布することが多い。このような溶液および分散液はPSA含有物品の製造における使用を容易にする特性を有していることが必要である。従って、ホットメルト、溶液または分散液、ならびに重合体自身が基材を適当に濡らして適当な接着剤の分布、被覆面積および基材に対する結

特開昭64-36669(7)

合を保証することが必要である。

PSA 重合体のキャリア（使用する場合）の化学組成もいくつかの理由で重要である。水以外の溶媒は、溶媒費用ならびに溶媒蒸気を制御する際の費用および危険性のために、ますます望ましくなっている。しかも、このような溶媒は水性系では有効に使用することができない重合体を適当に分布させかつ取扱うのに必要であることが多い。従って、水性重合体ラテックスは、でき上がった物品の所要の物理的および化学的特性を達成できる場合には、接着剤製造工業において極めて好ましい。しかし、水性ラテックスまたはホットメルトを溶液型(solvent-based)重合体の代りに使用すると、1つ以上の物理的特性が低下することがある。

N-メチロールアミド官能基および他の架橋用単量体および架橋剤はいくつかの点で接着剤の性能を改善することが知られている。しかし、このような重合体は硬化の際にホルムアルデヒドを放出するか、あるいはでき上がった物品における潜在

的に有毒な残留物を存在させることがある。特に、N-メチロールアミドを含有する重合体は硬化の際にホルムアルデヒドを放出し、でき上がった製品中にホルムアルデヒド残留物を存在させることがある。このようなホルムアルデヒドの放出および残留物は望ましくないことが多い。この理由はホルムアルデヒドが作業所および家庭の両方において常に次第に厳しい監視を受けつつあるからである。ホルムアルデヒドは粘着包帯のような医薬と人とを接触させて使用する場合に特に望ましくなく、州および連邦における職業上の健康および安全を取扱う行政機関(Occupational Health and Safety Administrations (OSHA))は工場の作業者に対して厳格なホルムアルデヒド暴露限界を設けている。

水性ラテックスの種々のレオロジー特性は特に接着性物品の製造に対する水性ラテックスの適性に関して重要である。ラテックスにおける粒径およびその分布は基材に対するラテックスの被着に影響を及ぼすラテックスの物理的特性に有意に影

響することがある。同様に、ラテックスの粘度は、接着剤の分布、ラテックスの充填剤量および接着性物品の基材の濡れに及ぼす粘度の影響のために、接着性物品の製造におけるラテックスの使用を制限することがある。

さらに、低温感圧接着剤すなわち比較的低い温度で使用することを目的とする接着剤の化学的組成および物理的特性に対してはさらに要求がある。低温において適当な凝集強さおよび接着強さを有するPSAは、周囲温度において「粘着性」であるので、周囲温度における接着剤の取扱いおよび接着剤含有物品の製造の両方を複雑にする。また、このような粘着性の接着剤は「クリープする」傾向およびラベルおよび他の基材の「表面ににじみ出る」傾向がある。

このように、接着剤および接着性物品、ならびに接着性物品の製造に使用される重合体の溶液、分散液および熔融物に望まれる物理的および化学的特性は、重合体の組成および使用する場合には重合体のキャリアすなわち溶媒または水に対して、

種々の時としては矛盾する要求をすることが分る。感圧接着剤およびPSA含有物品の製造に適したバランスのとれた特性を有する重合体系、好ましくは水性系またはホットメルト系を得るのは望ましいことである。

本発明においては、PSAの特性の優れたバランス、特に優れたせん断保持(shear holding)値および受入れられる接着強さおよび粘着力を有する感圧接着剤およびこれを含有する物品が、接着剤の成分として、約0℃以下のT_gを有し、次式：



(式中のR₁は長さ方向に少なくとも3個の原子を有する二価有機基、Xは有機アシル基またはシアノ基を示す)で表わされるペンダント官能基を有する重合体を使用することにより得ることができることを見出した。

異なるR₁基およびX基を有する官能基を同じ重合体分子中に含有させることができ、あるいは異なるR₁基およびX基を有する重合体を同じ溶液ま

特開昭64-36669(8)

たは分散液中で混和することができる。この重合体は溶液、水性分散液またはホットメルトとして製造し、基材に塗布することができるが、水性分散液およびホットメルトが特に好ましい。この理由は水性分散液およびホットメルトの場合には水以外の溶媒に伴う費用および危険がなくなるからである。このような感圧接着剤および接着性物品は特性の優れたバランスを有する。特に、これらは優れた凝集強さを有し、接着力または粘着力は損失があるにしても有意な損失を示さない。このような感圧接着剤および接着性物品は比較的透明な無色の物質であり（着色剤を添加して故意に着色しない限り）、適当な色安定性および日光および他の紫外線源に対する抵抗性を有する。これらはN-メチロールアミド単量体のような架橋剤および触媒の使用を必要としないが、このような物質を1種以上含有することができる。低温感圧接着剤、例えば約10℃以下における使用を目的とする接着剤として有用な低T_g重合体は低温において適当な凝集強さおよび接着強さを有し、しかも

周囲温度において著しく粘着性ではない。

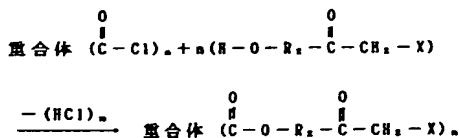
本発明は、次式：



（式中のR₁は長さ方向に少なくとも3個の原子を有する二価有機基、Xは有機アシル基またはシアノ基を示す）で表わされるペンダント官能基を有する重合体であって、該重合体の残部が(1)少なくとも約30重量%の4〜約8個の炭素原子を有する1種以上の共轭ジエン単量体および0〜約70重量%の1種以上のアルケニル置換モノアロマチック単量体を含有する共轭ジオレフィン重合体、(2)少なくとも約1重量%の約4個以下の炭素原子を有するモノオレフィン単量体および少くとも約40重量%の飽和カルボン酸のアルケニルまたはアルケノールエステルを含有するオレフィンエステル共重合体、(3)少くとも約40重量%の重合したオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体を含有するオレフィン系不飽和カルボン酸エステル重合体、(4)少くとも約30重量%のアルケニルエーテル単量体単位

を含有するアルケニルエーテル重合体、および(5)これらの組合せからなる群から選定した重合体である常態粘着性の感圧接着剤を提供する。異なるR₁基およびX基を有する官能基を同じ重合体分子中に含有させることができ、あるいは異なるR₁基およびX基を有する重合体と同じ溶液または分散液中で混和することができる。必須条件は、(1)使用する重合体が2個のカルボニル基を有するかあるいは式1に示すように1個のメチレン基によって分離された1個のカルボニル基と1個のシアノ基を有すること、および(2)メチレン基が重合体の主鎖（骨格）から少くとも4個の原子（R₁プラス「内部（interior）」カルボニル基）によって分離されていることのみである。従って、R₁は長さ方向に少なくとも3個の原子を有する；すなわち内部カルボニル基と重合体主鎖との間の最短結合は少くとも3個の原子の長さである。この点を除いて、R₁の分子量、構造および元素組成がペンダント側鎖の2個のケト基またはケト-シアノ基の官能性の効果を無効にすることはない。従って、R₁はペ

ンダント官能基を重合体主鎖中に、例えば、重合体オレフィン系不飽和単量体の部分として、あるいは適当な付加反応、例えば次の反応式：



（式中のnは整数、-O-R₂は前述の式1中のR₁である）によって示される付加反応によって組み入れることができるのに十分な分子量のものとする。R₂は酸素、硫黄、リンおよび窒素のようなヘテロ原子、カルボニル基、カルボキシエステル基、チオ基およびアミノ基のような官能基を有することができ、かつ芳香族、オレフィン系またはアルキニル系の不飽和を有することができる。代表的な例では、R₂は環状または非環状の二価有機基で、長さ方向に3〜約40個の原子を有する基、すなわち重合体主鎖と内部カルボニル基との間の最短鎖中に3〜約40個の原子を有する

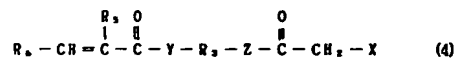
基である。容易に入手できる反応体からの製造を容易にするためには、R₁は次式：



(式中のYおよびZは独立に酸素原子、硫黄原子またはNR₃基を示し、R₂は長さ方向に少なくとも1個の原子、好ましくは2〜約40個の原子、最も好ましくは2〜約20個の原子を有する二価有機基を示す)で表わされる基を示すのが好ましい。YおよびZは好ましくは酸素原子であり、R₂は水素原子または一価有機基、好ましくは水素原子または6個以下の炭素原子を有するヒドロカルビル基を示す。

上述の式1においてXは-CO-R₃基または-CH₃基で、好ましくは-CO-R₃基を示し、R₃は水素原子または一価有機基、好ましくは水素原子以外に10個以下の原子(この基中に存在することのある水素原子を計算せずに10個以下の原子)を有する一価有機基を示す。最も好ましくは、R₃は置換もしくは未置換のアルキレン基、ポリオキシアルキ

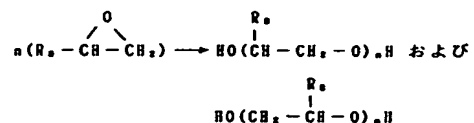
R₁は独立に水素原子、水酸基、ハロゲン原子、チオ基、アミノ基および一価有機基、好ましくは水素原子以外に10個以下の原子を有する一価有機基、最も好ましくは10個以下の炭素原子を有するアルキル基を示す)で表わされる重合性単量体とを共重合させることにより、重合体主鎖中に導入することができる。式1におけるR₁を式2において説明したR₁の好ましいもので置き換えると次式：



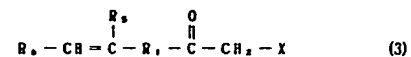
(式中のR₂、R₃、R₄、X、YおよびZは上述のものと同一のものを示す)で表わされる最も好ましい官能単量体が生成する。この式から、R₁が水素原子、Xが-CO-R₃基、R₂およびR₃がメチル基、YおよびZが酸素原子、R₄がエチレン基を示す場合には、生成する単量体はアセトアセトキシエチルメタクリレートであり、これはここに参考として記載する米国特許第3,554,987号明細書に記載されている単量体の種類のうちの1つである。この単量体は、この米国特許明細書に記載されてい

特開昭64-36669 (9)

レン基、ポリチオアルキレン基またはポリアミノアルキレン基を示し、これらの基は代表的な例では長さ方向に約40個以下、好ましくは約20個以下の原子を有する。置換もしくは未置換のポリチオール、ポリオキシ、ポリアミノアルキレンはよく知られているようにアルキレンオキシド、アルキレンアミン、グリコール、ジアミンおよびジチオールの縮合によって容易に生成することができる。この結合の反応は次の反応式：



(式中のR₁は水素原子または一価有機基、好ましくは水素原子またはアルキル基を示す)で表わされる。例えば、式1に示すペンダント官能基は、後述の他の単量体と次式：



(式中のXは式1のものと同一のもの、R₂および

るように、先ずエチレングリコールをメタクリル酸で処理してヒドロキシエチルメタクリレートを生じ、次いでこれをジケテンで処理してアセトアセトキシエチルメタクリレートを生じ、これにより製造することができる。比較的入手が容易であるために特に好ましい種類の官能単量体は、前記米国特許明細書に記載されている単量体であって、この単量体は式4においてR₁が水素原子、YおよびZが酸素原子、R₂が水素原子または12個以下の炭素原子を有するアルキル基、R₃が10個以下の炭素原子を有するアルキレン基、Xが-CO-R₃基、R₄が8個以下の炭素原子を有するアルキル基を示す単量体に相当する。

有用な感圧接着剤である重合体は、上述の官能単量体が存在していない点を除けば同一の感圧接着剤と比較して、接着剤の凝集強さを大きくするのに十分な分量の1種以上の上述の官能単量体を含有する。認められる凝集強さの増強は多くの重合体において0.05重量%程度の低い官能重合体濃度において見いだされる。しかし、普通有用な重

特開昭64-36669 (10)

合体は全重合体重量の少くとも約0.1重量%、代表的な例では少くとも約0.25重量%の官能単量体を含有する。これより著しく高い官能単量体濃度を使用することもできる。従って、官能単量体濃度は普通約0.1～約20重量%またはこれ以上、代表的な例では約0.1～約10重量%である。驚くべきことには、凝集強さの極めて有意な増大を5重量%未満の官能単量体濃度において、また2重量%未満の官能単量体濃度においてさえも達成することができる。従って、多くの有用な感圧接着剤における好ましい官能単量体濃度は約0.1～約5重量%であって、約0.1～約2重量%であることが多い。

上述の官能単量体を含有する好ましい重合体としては、(1)置換もしくは未置換のアルケニル芳香族単量体と共轭ジオレフィンとの共重合体、(2) C_{12} ～ C_{22} モノオレフィンと C_{12} ～ C_{22} 飽和カルボン酸の C_{12} ～ C_{22} アルケニルまたはアルケノールエステルとのオレフィンエステル共重合体、(3)重合したオレフィン系不飽和カルボン酸のアルキルまたはアルカノ-

ルエステル、(4)アルケニルエーテルホモポリマーおよび C_{12} ～ C_{22} アルコールの C_{12} ～ C_{22} オレフィンエーテルとの共重合体、および(5)これらの組合せがある。これらの好ましい種類の重合体はいずれも上述の官能単量体のほかに追加の単量体、例えば、オレフィン系不飽和モノーおよびポリカルボン酸、アミド、アルデヒド等を含有することができる。

オレフィン系不飽和カルボン酸エステル重合体の例は、ここに参考として記載する米国特許出願第859,057号明細書(1986年5月2日出願)および米国特許第4,540,739号明細書(1985)に示されている。これらの重合体は、第一に1種以上の重合したオレフィン系不飽和モノーおよび/またはポリカルボン酸エステルからなり、場合によっては他の重合した単量体を含有することがある。従って、エステル重合体は普通少くとも約40重量%、しばしば少くとも約60重量%、好ましくは少くとも約80重量%の重合したオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体を上述の官能単量体のほかに含有する。好ましいエステル単量体は4～

17個の炭素原子を有するオレフィン系不飽和モノーおよびポリカルボン酸のエステル、および1個の分子当たり1～約30個の炭素原子、好ましくは1～約20個の炭素原子を有するヒドロキシ、アミノ、またはチオール置換もしくは未置換のアルコール、アミン、およびチオールである。不飽和カルボン酸の例はアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸およびイタコン酸などである。ヒドロキシ、アミノ、またはチオール置換アルコール、アミンおよびチオールの例は、グリセリン、1-ヒドロキシ-5-チオドデカン、2-アミノ-5-ヒドロキシヘキサンなどである。主として価格および入手の容易さのために、好ましいエステルはアクリル酸およびメタクリル酸とヒドロキシ置換もしくは未置換アルコールとのエステル、例えば、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ヒドロキシエチルなどである。

感圧接着剤である重合体の製造に有用な種々のオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体、

ならびに種々の他の重合性オレフィン系不飽和単量体、およびこれらの単量体と重合体のT_g(ガラス転移温度)との相互関係については「ハンドブック・オブ・プレッシャー・センシティブ・アドヘシブ・テクノロジー」(ノストランド・ライオンホルド社発行、1982、特に第298～329頁)に記載されており、このハンドブックにはここに参考として記載する参考文献に記載されている。このようなカルボン酸エステルのホモポリマーまたは共重合体の第1の特徴は低いガラス転移温度(T_g)であって、低いT_gはある場合にはカルボン酸エステルホモポリマーによって達成することができるが、普通「ハード」エステル単量体と適当な割合の「ソフト」エステル単量体とを重合させて特定の用途に最も適したT_gを有する重合体を生成することにより達成される。いわゆる「ハード」単量体は比較的高いT_gを有する重合体を生成する単量体であり、「ソフト」単量体は比較的低いT_gを有するホモポリマーを生成する単量体である。例えば、アクリル酸エステル単量体

特開昭64-36669 (11)

は対応するメタクリル酸エステルより「ソフト」である代表的な単量体である。ポリアクリル酸エチルでは $T_g = -22^\circ\text{C}$ であるが、ポリメタクリル酸エステルでは $T_g = -65^\circ\text{C}$ である。ポリアクリル酸 n -ブチルでは $T_g = -54^\circ\text{C}$ であるのに対し、ポリメタクリル酸 n -ブチルでは $T_g = -20^\circ\text{C}$ である。アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルおよびアクリル酸 n -オクチルは普通「ソフト」単量体として使用されるが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -ブチル、およびメタクリル酸 n -ブチルを包含する種々のメタクリル酸エステルは代表的な「ハード」単量体である。

ホモポリマーの T_g は容易に測定することができる。2種以上のこのような単量体の共重合体の T_g は使用した各単量体の T_g から大約の値を予測できる。任意の単量体の組合せからなる選定した共重合体のガラス転移温度を測定する最も正確な方法はその共重合体自体の T_g を測定することであるのは勿論である。本発明の感圧接着剤において

有用なホモポリマーおよび共重合体は、代表的な例では約 0°C 以下、好ましくは約 -10°C 以下の T_g を有する。低い T_g を有する重合体は普通約 -40°C 以下程度の T_g を有する低温感圧接着剤として使用するのに特に好ましい。従って、有用な重合体は普通約 -80°C 〜約 0°C 、好ましくは約 -60°C 〜約 -10°C の範囲の T_g を有する。

上述の官能単量体およびオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体はこの重合体の種類のある組成を構成することができ、あるいはこれらの2つの単量体の種類によって占められていない重合体分子の部分は重合性オレフィン系不飽和単量体またはこれらの組合せとすることができる。他の重合性単量体の例は、酸の部分が1〜約20個の炭素原子を有するカルボン酸のビニルエステル（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソノナン酸ビニル）；芳香族または脂肪族の α - β -不飽和炭化水素、例えば、エチレン、プロピレン、スチレンおよびビニルトルエン；ハロゲン化ビニル、例えば、塩化ビニルおよび塩化ビニリデン；

オレフィン系不飽和ニトリル、例えば、アクリロニトリル；および10個以下の炭素原子を有するオレフィン系不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸およびフマル酸などである。

共重合オレフィン重合体は代表的な例では約0.5〜約50重量%の1種以上の芳香族ビニル単量体および約50〜約99重量%の4〜約8個の炭素原子を有する1種以上の共重合オレフィンを含有する。これらの共重合体はランダム共重合体またはブロック共重合体のいずれかとすることができる。アルケニル芳香族単量体の例はスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、クロロスチレン、メチル- p -プロモスチレンなどである。共重合オレフィン単量体の例はブタジエン、イソプレンなどである。アルケニル芳香族単量体は好ましくは約5〜約70重量%、最も好ましくは約20〜約50重量%の濃度で存在させるが、共重合オレフィン単量体は代表的な例では約30〜約95重量%、最も好ましくは約50〜約80重量%の濃度で存在させる。

上述のオレフィン系不飽和カルボン酸エステル重合体におけると同様に、共重合オレフィン重合体は、上述の官能単量体のほかに先にオレフィン系不飽和カルボン酸エステル共重合体について説明したように、種々の他の単量体、例えば、カルボン酸ビニルエステル、モノオレフィン、オレフィン系不飽和ニトリル、オレフィン系不飽和カルボン酸などを含有することができる。さらに、共重合オレフィン重合体は約40重量%以下、代表的な例では約20重量%以下のオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体単位、例えば、有用なカルボン酸エステル共重合体の製造に使用される上述の単量体単位を含有することができる。

オレフィンエステル重合体は代表的な例では約1〜約40重量%の C_{12} 〜 C_{18} モノオレフィン単量体、約60〜約99.5重量%の C_{12} 〜 C_{18} 飽和カルボン酸の C_{12} 〜 C_{18} アルケニルまたはアルケノールエステル、および約0.5〜約10重量%の上述の官能単量体を含有する。モノオレフィン単量体は好ましくは約1〜25重量%、最も好ましくは約10〜15重量%の量で存

特開昭64-36669 (12)

在させる。モノオレフィンの例はエチレン、プロピレンおよびブチレンであり、エチレンが好ましい。

オレフィンエステル重合体のエステル成分は好ましくは C_{1-11} 飽和カルボン酸の C_{1-11} アルケニルまたはアルケノールエステルである。 C_{1-11} 飽和カルボン酸と反応して反応性エステルを生成することができる C_{1-11} 不飽和アルコールおよびジオールの例はプロペノール、ブテノール、ペンテノール、ヘキセノール、ヘプテノールおよびオクテノールのような C_{1-11} アルケノールおよびこれらのジオール同族体である。適当な飽和酸としては酢酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸およびオクテン酸がある。

上述のエステルのうち最も普通のものは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルおよびブタノン酸ビニルである。

アルケニルエーテル重合体は代表的な例では少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも約50重量%の重合したアルケニルエーテル単量体単位（た

し、この単位中のアルケニル基は少なくとも2個の炭素原子、代表的な例では2〜約10個の炭素原子を有し、アルコール（ヒドロカルビル-オキシ）基は1〜約10個の炭素原子を有する）を含有する。この例はメチルビニルエーテル、n-オクチル-1-プロピルエーテル、2,4-ジメチルブチル-2-ヘキセニルエーテル、ビニルフェニルエーテルなどである。

上述の4種類に包含される重合体は少量例えば30重量%以下の1種以上の追加の単量体を含有することができ、このような重合体を他の化学物質とグラフトまたは反応させてその化学的組成を変えることができる。従って(1)群および(3)群の重合体は少量の置換もしくは未置換のモノオレフィン単量体、例えば、エチレン、イソブチレン、クロロブテン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、飽和カルボン酸のアルケニルエステルなどを含有することができる。また、共軛ジオレフィン重合体（(1)群）はオレフィン系不飽和カルボン酸エステル単量体を含有することができ、オレフィン系

不飽和酸エステル重合体（(3)群）は共軛ジオレフィンおよび／またはアルケニルモノアロマチック単量体を含有することができる。同様に、(2)群のアルケニルエステル重合体および(4)群のアルケニルエーテル重合体は置換および／または未置換の共軛ジオレフィン、アルケニル芳香族炭素系、オレフィン系不飽和カルボン酸エステルなどを含有することができる。

本発明においては、少量のオレフィン系不飽和一塩基性および多塩基性カルボン酸および／またはこのようなカルボン酸のスルホアルキルエステルがPSA重合体の凝集強さを有意に改善することを見出した。従って、重合体は少なくとも約0.1重量%、普通約0.1〜約10重量%、好ましくは約0.1〜約5重量%の約10個以下の炭素原子を有する重合体オレフィン系不飽和カルボン酸および／またはこのようなカルボン酸のスルホアルキルエステル、例えば、メタアクリル酸スルホエチル、イタコン酸スルホエチル、マロン酸スルホメチルなどを含有するのが好ましい。

重合体はN-メチロールアミド、例えば、N-メチロールアクリルアミドのような他の「官能」単量体を含有することができるが、このような他の官能単量体は受け入れられる接着特性を達成するのに不可欠ではないこと、また硬化の際のホルムアルデヒドの放出、粘着力および接着力の損失などのようなこのような官能単量体の存在と関連する欠点は、このようなN-メチロールアミドの濃度を最小にするかあるいはこのようなアミドを全く含有させないことにより回避できることが分った。従って、好適な重合体は約1重量%未満、好ましくは約0.5重量%未満のN-メチロールアミド単量体単位を含有するが、このような単量体単位を全く含有していないのが最も好ましい。

また、本発明においては、アルデヒド硬化剤（例えば、ホルムアミド、ムコ塩素酸(mucochloric acid)など）のような架橋剤または硬化剤、米国特許第4,408,018号明細書に記載されている強塩基触媒のような架橋触媒、リン酸またはメタンスルホン酸のような酸触媒、金属および金属化合物

特開昭64-36669(13)

ならびに錯体のような増粘剤、または反応性単量体（例えば、グリコール、ポリアミドなど）を使用せずに、適当な接着特性を達成できることが分った。このような硬化剤は重合体製造の複雑さおよび費用を増大し、このような硬化剤は本発明に係る重合体を使用して所要の感圧特性を得るのに不必要であり、多くの場合にこのような「硬化」剤を混入すると粘着力および接着力のような他の望ましいPSA特性が損なわれるので、好ましい重合体はこのような硬化剤またはその残留物を実質的に含有していない。しかし、少量のこのような物質は存在していてもよい。

重合体の分子量は所定の単量体組成の重合体、すなわち同一単量体含有量の重合体における感圧接着特性のバランスに有意な影響を及ぼす。例えば、「ハンドブック・オブ・プレッシャ・センシティブ・アドヘシブ・テクノロジー」第307〜311頁に記載されているように、ある重合体においてはせん断抵抗が劇的に低下する比較的高い分子量までは、せん断抵抗は分子量にほぼ比例する。代

表的な例では、粘着力は極めて低い分子量において高く、最適粘着力を生じる分子量値を超えて分子量が増大するにつれて漸次減少する。代表的な例では、粘着力は不連続な挙動を示し、中程度の分子量レベルまでは分子量と共に増大し、次いで分子量がさらに大きくなるにつれて漸次減少する。本発明の接着剤に有用な重合体は、代表的な例では、ゲル透過クロマトグラフィーによって測定した場合に、少くとも約10,000、普通約10,000〜約1,000,000の範囲の数平均分子量を有する。このような重合体は比較的高いせん断値および剥離値および粘着力を包含する好ましいバランスを有する他の特性を有する。従って接着剤は代表的な例では、後述のように23.9℃(75°F)において500gの荷重下に測定した場合に、少くとも約20分、好ましくは少くとも約50分のせん断保持値を有し、高せん断配合物では1,000分以上程度の大きいせん断保持力値を有する。剥離値は普通少くとも約680.4g(1.5ポンド)、最も多くは少くとも約816.5g(1.8ポンド)、好ましくは少くとも907.2g(2

ポンド)/幅25.4mm(1インチ)である。このような感圧接着剤の高いせん断値および剥離値は、粘着力の損失があるならば、有意な粘着力の損失という犠牲を払ってまで達成することはない。従って、本発明に係る重合体は普通少くとも約362.9g(0.8ポンド)/12.7mm(1/2インチ)のループ粘着力(loop tack)値を有する。すなわち、本発明に係る重合体は、上述の官能単量体を含有していない点を除けば同一の重合体がこの点を除いて同一の条件(単量体含有量、分子量など)下に示すループ粘着力とほぼ等しいか、ある場合にはこのループ粘着力より大きいループ粘着力を示す。この点を明らかにするために、せん断強さ、剥離粘着力およびループ粘着力を、特記しない限り後述の実施例に示すように測定した。

本発明において有用な多くの重合体は粘着付与剤を添加しなくても多くのPSAの用途に十分な粘着力を示すが、普通共軛ジオレフィン重合体は多くの用途に十分な粘着力を持つためには粘着付与剤を必要とする。粘着付与剤と共に使用するのが

普通である重合体の例は共軛ジオレフィン重合体およびその共重合体、例えば、イソプレン、ブタジエンなどの、他の単量体例えばスチレンの存在下または不存在下における、重合体または共重合体である。他方、ポリアルケニルエーテルおよびオレフィン系不飽和カルボン酸エステル重合体、およびオレフィンとアルケニルカルボン酸エステルとの共重合体は普通粘着付与剤の不存在下に感圧接着剤として有用であるのに十分な粘着力を示す。しかし、このような重合体に基づく接着剤には所望に応じて融和性の粘着付与剤を含有させて粘着力を増大することもできる。

本発明の接着剤には極めて少量の粘着付与剤を含有させて粘着力を極めて僅か増大することができる。あるいは、本発明の接着剤には1種以上の上述の重合体100重量部当り150重量部以下あるいは以上の粘着付与剤を含有させることができる。適当な粘着付与剤としてはロジン、水素化ロジン、このようなロジンのエステル、合成炭化水素粘着剤および低分子量で低T_gのポリカルボン酸エス

特開昭64-36669 (14)

テルがある。代表的なロジンおよび水素化ロジンエステルである粘着付与剤は約25〜約115℃の環球式軟化温度を示すが、好ましい粘着付与剤は約50〜約110℃の軟化温度を示す。有用な炭化水素粘着付与剤はC₁₀芳香族単量体から、あるいはC₁₀脂肪族単量体およびこのような芳香族および脂肪族単量体の混合物から製造することができる。普通このような単量体は原油または同様な物質を分留した際のいわゆるC₁₀およびC₁₁留分から得られる。普通このような合成炭化水素粘着剤は約10〜約100℃の環球式軟化温度を示す。ポリカルボン酸エステル粘着付与剤樹脂は、1〜4個の炭素原子を有するアルキル基またはアルコキシ基で置換されたか置換されていないアクリル酸、あるいはこのような酸のアルキルまたはアルカノールエステルであってアルキル基またはアルカノール基が1〜6個の炭素原子を有するエステルで置換されたか置換されていないアクリル酸のような1種以上の単量体から重合によって得られる。

本発明に係る有用な重合体は当業界において既

知の遊離基溶液重合法および遊離基乳化重合法によって製造することができ、このような重合法としては回分法、連続法および半連続法がある。ここに遊離基重合法とは放射線重合技術を含むものとする。水性重合体乳濁液を製造するのに適した遊離重合法の一例では、重合させようとする1種以上の単量体を生成しようとする重合体中の各単量体のそれぞれのパーセントに比例した割合で同時に水性反応媒質に徐々に添加し、次いで適当な遊離基重合触媒を使用して重合を開始し、継続する。場合によっては、重合プロセス中に1種以上のモノマーを比例的でなく添加して、初期重合段階で生成する重合体の部分が同一重合プロセスの中間段階または後期段階で生成する重合体とは異なる単量体組成を有するようにすることによって共重合体を得ることができる。例えば、スチレン-ブタジエン共重合体はスチレンの大部分または全てを初期重合段階で添加し、ブタジエンの大部分を重合プロセスの後期段階で添加することにより生成することができる。

遊離基触媒の例は、過酸化水素、ペルオキシジ硫酸カリウムまたはアンモニウム、過酸化ジベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化ジ第三ブチル、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリルなどのような遊離基開始剤の単独または亜硫酸水素ナトリウム、メタ亜硫酸水素ナトリウム、グルコース、アスコルビン酸、エリトルビン酸などのような1種以上の還元性成分との併用である。遊離基重合を開始させるのに適した紫外線(UV)重合法および電子ビーム重合法は上述の「ハンドブック・オブ・プレッシャー・センシティブ・アドヘシブ・テクノロジー」の特に第586〜604頁およびこれに記載されている文献に記載されている。反応は、大部分または全ての単量体が消費されるまで、適当な反応速度を維持するのに十分な温度においてかきまぜながら継続する。単量体の添加は普通ラテックスが約20〜約70重量%の重合体濃度に達するまで継続する。

分散液の物理的安定性は普通スルホン化アルキルフェノールポリアルキレンオキシマレエートの

ような共重合体界面活性剤を包含する1種以上の非イオン、陰イオンおよび/または両性界面活性剤およびメタクリル酸スルホエチル、スルホン化アルケニルなどのような共重合性安定剤を水性反応媒質に添加することにより達成される。非イオン界面活性剤の例は、アルキルポリグリコールエーテル、例えば、ラウリル-、オレイル-、およびステアリルアルコールまたはココナツ脂肪アルコールのようなアルコール混合物；アルキルフェノールポリグリコールエーテル、例えば、オクチル-またはノニルフェノール、ジソプロピルフェノール、トリソプロピルフェノール、ジ-またはトリ第三ブチルフェノールのエトキシ化生成物のようなポリグリコールエーテルなどである。陰イオン活性剤の例はアルキル、アリアル、またはアルキルアリアルスルホネート、サルフェート、ホスフェート、ホスフォネートなどのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩である。個々の例としてはラウリル硫酸ナトリウム、オクチルフェノールグリコールエーテル硫酸ナトリウム、ドデシル

特開昭64-36669(15)

ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルジグリコール硫酸ナトリウム、およびトリ第三ブチルフェノールペンターおよびオクターグリコール硫酸アンモニウムである。適当なイオン、非イオンおよび両性界面活性剤はここに参考として記載する米国特許第2,600,831号、同第2,271,622号、同第2,271,623号、同第2,275,727号、同第2,787,604号、同第2,816,920号および同第2,739,891号の明細書に開示されている。

反応期間中またはその後に保護コロイドを水性重合体分散液に添加することができる。保護コロイドの例はアラビヤゴム、デンプン、アルギネート、メチル、エチル、ヒドロキシアルキルおよびカルボキシメチルセルロースのような変性した天然物質、およびポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよびこのような物質の2種以上の混合物のような合成物質である。また、分散性粘土のような充填剤および/または増量剤、顔料および染料のような着色剤を重合中またはその後水性分散液に添加することができる。保護コロ

イド、粘着付与剤および他の添加剤は重合体乳濁液と融和性であって安定な分散液の生成を保證することが必要である。

重合体乳濁液は代表的な例では製造された時に約20〜約70重量%の重合体を含有しているが、好ましいラテックスは代表的な例では約40〜約60重量%の重合体固形物という固形分を有する。分散した重合粒子は目的とする用途に適した任意の大きさにすることができるが、少なくとも約100ナノメートルの粒度が好ましい。上述のラテックスは、米国フロリダ州所在のクルタ・エレクトロニクス社から入手できるモデルN-4または「ナノサイザ(Nanosizer)」(商品名)で測定した場合に、約100〜約1000ナノメートルの範囲の粒度を有することが最も多い。

有用な重合体の溶液は、上述のような選定した単量体を、この単量体および重合体のいずれもが可溶性である溶媒中で重合させることにより製造することができる。適当な溶媒としてはキシレンおよびトルエンのような芳香族溶媒、ヘキサンの

ようなアルカン、およびブタノールのようなアルコールがある。重合開始剤および還元性成分は、使用する場合に、選定した溶媒または溶媒混合物に可溶性であることが必要である。これらの有機溶媒に可溶性である遊離基開始剤の例は過酸化ジベンゾイル、過酸化ラウロイル、および2,2'-アゾビスイソブチロニトリルである。エリトルビン酸およびアスコルビン酸は極性有機溶媒に可溶性の還元性成分の例である。

上述の重合体を含有するホットメルト接着剤は、上述の官能単量体を含有していない重合体を溶剤接着剤に配合するのに適当であることが当業界において知られている既知の方法および配合を使用して得ることができる。例えば、有用な重合体はその溶液から溶媒を蒸発させることにより分離することができ、また水性乳濁液から水を蒸発させること、強酸および/または多価金属イオン、例えばカルシウム、アルミニウム、マグネシウムなどによって凝析すること、または乳濁液に1サイクル以上の凍結融解を行うことにより分離するこ

とができる。次いで、凝析した重合体を水性相から濾別し、配合前に乾燥する。

配合したホットメルト接着剤は、代表的な例では、約10〜約98重量%、普通約15〜約90重量%の1種以上の上述の重合体を、他の重合体、粘着付与剤、酸化防止剤、ワックスまたは油および任意の添加剤例えば着色剤および充填剤の存在または不存在下に含有する。上述の範囲内の比較的高い重合体濃度は常態粘着性の重合体、例えば、オレフィン系不飽和カルボン酸エステルのホモポリマーおよび共重合体、オレフィン-アルケニルカルボキシレート共重合体およびアルケニルエーテル重合体の場合にのみ使用されるのが普通である。常態粘着性でなく、従ってかなりの量の粘着付与剤を必要とする他の有用な重合体は、約10〜約60重量%、一般的に約15〜約50重量%の低い濃度で使用されるのが普通であり、ホットメルト配合物の残部は粘着付与剤を他の添加剤、例えば、酸化防止剤、ワックス、油、充填剤などの存在下または不存在下に含有する。上述の接着剤にワックス

特開昭64-36669 (16)

および油を使用することはこのような物質が接着剤の粘着力に悪影響を及ぼすので望ましくないのが普通である。しかし、少量のこのような物質は普通溶融物の粘度を下げるために使用することができる。粘着付与剤は、使用する場合には、選定した1種以上の重合体と融和性であって最終ホットメルト配合物において均質性を保証することが必要である。

ホットメルト接着剤は、選定した1種以上の重合体、酸化防止剤および所要に応じて充填剤を、ジャケット付混合釜、例えば、約93.3〜約176.7℃（約200〜約350°F）の温度で作動されるローター付ベーカー・パーキンスまたはデュイミキサ型の強力ミキ内て混合することによって配合することができ、この際使用する正確な温度は選定した重合体の融点によって左右される。完全な溶融が起った後に、粘着付与剤を添加し、混合を継続する。ワックスおよび／または油は、使用する場合には、混合サイクルの終り近くで添加するのが普通で、添加後にむらのない均一組成物が得ら

れるまで混合を継続する。生成するホットメルト組成物は取出して、ホットポット内で直に使用することができ、あるいは後で使用するために成形するかあるいは所望の成形型内に流し込むことができる。

本発明の感圧接着剤は他の表面または物品に接着させるのが望ましい基材に塗布することができる。基材の例はフィルム、固体物品、織布および不織布材料などを包含する本質的に任意の形態の軟質または硬質の、天然または合成の物質、例えば、プラスチック、エラストマー、固体の金属およびホイル、セラミック（タイル、ガラスなど）、木、紙および板紙、革材料などである。このような物品の使用例は壁張り材料（紙、布、フィルムなど）、椅子張り材料、建造物の屋根材および羽目板材、あらゆる種類のテープ（織布または不織布、紙、重合体フィルム、金属ホイル、発泡材料などからなる基材を有するテープを包含し、両面テープおよびいわゆるトランスファーテープを包含する）、包装材、床用および壁用タイルならび

に他の床用および壁用被覆材、パネルなどである。適当な基材および支持材料は本質的に任意の化学組成を有するものとしてすることができ、適当な基材および支持材料としては金属、セラミック（あらゆる種類のガラスを包含する）、および天然または合成の極性または無極性の物質、例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ブタジエン、ジシクロペンタジエンなどを包含する置換もしくは未置換のオレフィン系不飽和炭化水素のホモポリマーおよび共重合体のようなポリオレフィン、および代表的な例では水酸基、エーテル基、カルボニル基のような極性官能基、カルボン酸（カルボン酸塩を包含する）、カルボン酸エステル（チオエステルを包含する）、アミド、アミンなどを含有する物質がある。上述の天然物質はほとんど全て1種以上の極性官能基を有する。この例は未使用のセルロース繊維および再生セルロース繊維、例えば、綿、紙、木、ココナツ繊維、ジュート、大麻など、およびタンパク質材料、例えば革、羊毛、および他の動物の毛である。極性官能基を有する

合成物質の例はポリエステル、ポリアミド、カルボキシ化スチレン-ブタジエン重合体など、例えば、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、「ダクロン(Dacron、商品名)」、「フォルトレル(Portrel、商品名)」、「コデル(Kodel、商品名)」、「アクリラン(Acrilan、商品名)」、「オーロン(Orlon、商品名)」、「クレスラン(Creslan、商品名)」、「ベレル(Verele、商品名)」および「ダイネル(Dynel、商品名)」である。他の有用な極性物質は合成炭素、ケイ素およびケイ酸マグネシウム（例えば、アスベスト）である。

本発明の接着剤はロール塗布、吹付塗布、流し塗布などのような種々の従来の塗布技術のいずれかの方法によって基材に塗布することができる。また、本発明の接着剤は押出被覆、同時押出被覆、ホットメルト塗布などによって、またこのような塗布被覆方法によって知られている適当な従来の塗布装置によって、変更なしに基材に接着させることができる。プライマーを使用して基材を予備処理することができるが、プライマーは多くの用

特開昭64-36669(17)

途において不必要である。乾燥塗布量（単位表面根当りの塗布した接着剤重量（乾量））は実質的に基材および基材を被着させる支持材料の表面の多孔性および不規則性、および他の要因によって変動することがある。例えば、多孔性表面に多孔性で不規則なセラミックタイルを接着するには樹脂配合量を多くするのが好ましいが、合成重合体フィルムおよびシートのような比較的無多孔性で平滑な表面を有する材料からテープ、フィルムおよび他の物品を製造するには接着剤塗布量を少なくする必要があるのが普通である。無多孔性重合体表面または金属表面に接着させる目的で接着剤を無多孔性重合体支持材料または金属支持材料に塗布する場合には、普通 $279 \text{ m}^2 (3,000 \text{ ft}^2)$ の処理表面当り約 $2.3 \sim 22.7 \text{ kg}$ (約 $5 \sim 50 \text{ lb}$) の乾燥接着剤という接着剤塗布量が適当である。連続シートの重合体支持材料から製造したテープの場合の適当な接着は普通 $279 \text{ m}^2 (3,000 \text{ ft}^2)$ の処理表面当り約 $4.5 \sim 9.1 \text{ kg}$ (約 $10 \sim 20 \text{ lb}$) の乾燥塗布接着剤重量で達成することができるが、

マスキングテープのようなペーパーバック・テープの場合には普通 $279 \text{ m}^2 (3,000 \text{ ft}^2)$ 当り $9.1 \sim 18.1 \text{ kg}$ (20～約 40 lb) の乾燥塗布量を使用する。

次に本発明を実施例について説明する。なお、実施例では次の試験方法を使用した。

標準試験方法

供試体は硬化した際に 0.0254 mm (1ミル) の接着剤層を形成する接着剤ラテックス、溶液または溶融物の薄膜を 0.0254 mm (1ミル) のマイヤー(Meyer、商品名) 基材に塗布することにより作る。ホットメルトは高温で塗布し、約 0.0254 mm (1ミル) フィルムに引伸し、冷却する。溶液の重合体は若干厚い層として塗布し、溶媒を蒸発するのに十分な時間炉で乾燥する。また、乳濁液の重合体は 0.0254 mm (1ミル) より僅か厚い層として塗布し、 65.6°C (150°F) で20分間乾燥し、剥離性紙で被覆し、 22.8°C (73°F)、相対湿度50%において24時間エージングする。

せん断強さはASTM D3654-78、PSTC-7に準拠し

て測定する。せん断強さは接着剤の凝集力（内部強さ）である。なお、「PSTC」はプレッシャー・センシティブ・テープ・カウンシル(Pressure Sensitive Tape Council)を意味する。せん断強さは、テープ試料に静的に荷重を加えた場合に、標準平坦表面から、前記テープ試料が標準圧力で取り付けられている表面に対して本質的に平行な方向に分離するのに要する時間に基づく。各試験は、接着剤を塗布した条片を標準ステンレス鋼パネルに、前記条片の $12.7 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm}$ ($\frac{1}{2}$ インチ \times $\frac{1}{2}$ インチ) の部分が前記パネルと強固に接触した状態になり、前記条片の一端が自由な状態になるように被着させたものについて行う。接着剤を塗布した条片を取付けたステンレス鋼パネルは、該パネルが延在するテープの自由端と $178 \sim 180^\circ$ の角をなすようにし、次いで試験条片の自由端から吊下げ重量として加えられる 500 g の力の作用によって前記テープの自由端に引張応力が加わるようにラックに保持する。各試験条片について 22.8°C (73°F) において各試験パネルから分離するの

に必要な経過時間をせん断強さとして記録する。

剥離接着力はASTM D-3380-78、PSTC-1に準拠して測定する。剥離接着力は、接着剤を塗布した軟質シート材料を試験パネルから特定の角度および剥離速度で剥離するのに要する力である。実施例に記載する剥離接着力の値は、特記しない限り、 22.8°C (73°F) において次の方法により求めた塗布した試験シート材料の幅 25.4 mm (1インチ) 当りの g (lb) 数で表わした力の値である。塗布したシートの 25.4 mm (1インチ) の幅を清浄なステンレス鋼の試験板の水平な平面に被着させ、この際少くとも 1270 mm (5インチ) の線長さの塗布シート材料をステンレス鋼板と強固に接触させる。硬質ゴムローラを使用して接着剤塗布条片を強固に被着させ、閉じ込められた空気および不連続を除去する。次いで、塗布条片の自由端を折り返してほぼこの条片と接触させて、鋼板からの塗布条片の剥離角を 180° にする。試験条片（引張られるもの）の自由端を接着試験機（インストロン引張試験機またはハーベイ引張試験機）の目盛

特開昭64-36669 (18)

に取付ける。次いで、試験板を305 mm (12インチ) /分の一定速度で目盛から遠ざけることができる引張試験機のジョー部に試験板を挟持させる。テープが鋼表面から剥離された時の目盛りの読みkg (lb) を記録する。

ループ粘着力は、試験条片を標準(PSTC)ステンレス鋼板と有意な圧力の不存在下に名ばかり接触させた後に、標準接着剤塗布マイラーフィルムループを標準(PSTC)ステンレス鋼板から22.8℃ (73°F) で剥離するのに要する力である。供試接着剤塗布0.0254mm (1ミル) マイラーフィルムの12.7mm×101.6mm (1/2インチ×4インチ) 条片を接着剤が外側になるようにループにし、このテープをステンレス鋼板にこのテープループがステンレス鋼板上の3.2 cm² (0.5平方インチ) の面積と接触するまで被着させる。このループをステンレス鋼板から305 mm (12インチ) /分の速度で後退させる。ループ粘着力は接着条片の最終部分が試験板から分離する際に観察される力として定義される。特に、ステンレス鋼試験板をインストロン試験機

の下側ジョー部に挿入し、ループ上部をこの試験機の上側ジョー部に挟持させ、このループを305 mm (12インチ) /分の線速度で試験板に向けて下げる。試験ループが3.2 cm² (0.5平方インチ) の試験板面積と接触した際に、インストロン試験機の上側ジョー部の移動方向を反対にし、ループが試験板から305 mm (12インチ) の線速度で剥離されるように設定する。

「段ボールに対する20度保持強さ」は、標準的な力の作用下に段ボール支持材料に被着させた場合における0.0254mm (1ミル) マイラーフィルム上に設けた接着剤の剥離強さとせん断強さとの合計である。接着剤を塗布したマイラーの試料を標準段ボール支持材料に接着させる。この際、38.1mm (1 1/2インチ) の長さの接着剤塗布フィルムが試験支持材料の波形表面に、試料テープの38.1mm (1 1/2インチ) の端縁部が試験支持材料の波形溝(あるいは突起部)に平行に整列するように被着させる。このようにフィルムを支持材料に被着させた後に、支持材料と接触するフィルム部分を2.041

kg (4 1/2 lb) 標準ゴム被覆ローラによって305 mm (12インチ) /分のローラ速度で試験テープの38.1mm (1 1/2インチ) の端縁部に平行に1回ロール掛けする。次いで、この試料を垂直に対して20°の角度に設置したせん断試験ブロックに取付けて、接着試験条片の「末尾部分」(波形支持材料に接着されていない試験テープの部分) を段ボールの底部から段ボールの平面に対して160°の角度で吊下げる。次いで、適当な挟持手段によって500 gの重りを試験条片の「末端部分」に取付けて、この重りを段ボールに結合されている試験条片の部分から160°の角度で吊下げる。試験条片に500 g重りを作用させた直後にタイマーを始動させ、この重りが22.8℃ (73°F) において試験条片を波形基材から引裂くのに要する分岐を保持値として記録する。

実施例1

98.5重量%のアクリル酸ブチルおよび1.5重量%のメタクリル酸を含有するアクリレート重合体の水性乳濁液は、予備混合した単量体を水、界面

活性剤および触媒の存在下にかきまぜた反応器内で遊離基重合させることによって製造することができた。この単量体予備混合物は、862 gのアクリル酸ブチルと、13 gのメタクリル酸と、0.1 gの連鎖移動剤とを混和することにより得た。触媒予備混合物は4.0 gの過硫酸ナトリウムを114 gの脱イオン水に溶解することにより得ることができた。次いで、反応器に690 gの脱イオン水、20 gのアルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール界面活性剤、2.5 gのアルキルスルホン酸ナトリウム界面活性剤および60 gの単量体予備混合物を装入した。次いで、この反応器装入物を90℃に加熱し、これに10mlの触媒溶液を添加し、生成した混合物を10分間かきまぜた。次いで、単量体予備混合物および触媒溶液の添加を開始した。890 mlの前記単量体予備混合物を2時間にわたって添加し、全触媒溶液を2.5時間にわたって添加した。すなわち、単量体の添加を止めた後1/2時間の間触媒の添加を続けた。触媒の添加を止めた後に、反応物を90℃にさらに1時間維持し、次いで

35℃に冷却し、反応器から取出した。水酸化アンモニウムでpHを7.5～8.0に調整することができた。

実施例2

単量体予備混合物が96.5重量%のアクリル酸ブチル、1.5重量%のメタクリル酸および2.0重量%のメタクリル酸アセトアセトキシエチル(AAEMA)という生成させる重合体の組成に相当する887gのアクリル酸ブチル、13.7gのメタクリル酸および18.4gのメタクリル酸アセトアセトキシエチル(AAEMA)を含有していた点を除き、実施例1と同一の反応器供給原料および操作方法を使用して実施例1に記載した操作を繰返した。

実施例1および2の重合体は低温感圧接着剤の特長である周囲温度および低温における剥離値、粘着値およびせん断値を示した。しかし、2重量%のメタクリル酸アセトアセトキシエチルを含有する重合体は実施例1の重合体より著しく大きいせん断値および実施例1の重合体に匹敵する常温粘着力を示した。実施例2の接着剤はゴム状にな

gのメタ亜硫酸水素ナトリウムを添加し、この混合物を75℃に20分間保持した。次いで、装着した計量ポンプの1台によって単量体予備乳濁液の残部を3時間にわたって徐々に添加した。単量体乳濁液の添加と同時に残りの2台の計量ポンプによって触媒溶液を添加した。一方の触媒溶液は75gの蒸留水に溶解した1.5gの過硫酸ナトリウムを含有し、他方の触媒溶液は75gの蒸留水に溶解したメタ亜硫酸水素ナトリウムを含有していた。これらの触媒溶液を、これらの溶液が反応器に3.5時間にわたって供給されるような流量で、徐々に添加した。触媒の添加を止める1/2時間前に単量体の添加を止め、実験中重合温度を75℃に維持した。すべての過硫酸ナトリウムおよびメタ亜硫酸水素ナトリウムの溶液を添加した後に、反応混合物をさらに30分間75℃に保持し、次いで常温まで冷却した。生成したラテックスを蒸留水中の7%アンモニウム溶液または10%水酸化ナトリウム溶液によって4～6.5のpHまで中和した。得られたラテックスを上述の方法で試験し、剥離値が2.71kg

特開昭64-36669 (19)

って取扱えなくなる傾向、クリープする傾向、または周囲温度において接着剤基材あるいは支持材料の表面ににじみ出る傾向が実施例1の重合体より著しく小さいことが分った。

実施例3

加熱マントル、機械的かきまぜ機、還流冷却器、窒素ガス吹込管、および3台の実験室用計量ポンプを装着した2ℓ反応器に140gの蒸留水を添加し、窒素ガスを吹込んでこの蒸留水をかきまぜ、75℃に加熱した。次いで、窒素吹込管を取り除き、液相の上に窒素雰囲気を持続した。

426gのアクリル酸2-エチルヘキシルと、162gのアクリル酸メチルと、12gのアクリル酸と、9gのノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール水溶性非イオン界面活性剤とを140gの蒸留水中で混和することにより単量体予備乳濁液を得た。この予備乳濁液の5%を反応器にかきまぜながら導入した。3分間かきまぜた後に、0.5gの過硫酸ナトリウムを10gの蒸留水に溶解した溶液を添加した。さらに3分間経過した後に、0.5

(6ポンド)であって凝集破壊を示すこと、およびループ粘着力が0.59kg(1.3ポンド)であり、せん断値が100分であることが分った。凝集破壊は、接着剤自体が引き裂かれるかあるいは分離し、分離した接着剤部分がそれぞれの支持材料に接着したままであることによって示された。これらの結果を実施例5の後の第2表にまとめて示した。

実施例4

単量体予備混合物が426gのアクリル酸2-エチルヘキシル、156gのアクリル酸メチル、12gのアクリル酸、および6gのメタクリル酸アセトアセトキシエチル(AAEMA)を含有していた点を除き、実施例1の操作を繰返した。界面活性剤組成および操作方法是実施例3と同じにした。

生成したラテックスは上述の方法で試験した結果、剥離値は1.45kg(3.2ポンド)/25.4mm(1インチ)幅(接着破壊を示す)であり、ループ粘着力は0.54kg(1.2ポンド)/12.7mm(1/2インチ)幅であり、せん断値は186分であった。この接着剤は実施例3で得たものより小さい剥離強さを示

特開昭64-36669 (20)

第 2 表

実施例	単量体 (%)					割断値	粘着力	せん断値
	No.	2-EHA	MA	AA	AAEMA	(ポンド)	(ポンド)	
3		71	27	2	0	2.71(6)	0.59(1.3)	100
4		71	26	2	1	1.45(3.2)	0.54(1.2)	186
5		71	25	2	2	1.18(2.6)	0.50(1.1)	1,866

(注) 2-EHA : アクリル酸2-エチルヘキシル

MA : アクリル酸メチル

AA : アクリル酸

AAEMA : メタクリル酸アセトアセトキシエチル

実施例 6

582 g (97重量%) のアクリル酸ブチル、18 g (3重量%) のアクリル酸、0.1 重量% の硫酸化ノニルフェノキシポリ (エチレンオキシ) エタノールのナトリウム塩である界面活性剤および1.5 重量% の実施例 3 に記載したオクチルフェノキシ界面活性剤を含有する単量体を使用し、実施例 3 に記載した方法によりラテックスを製造した。

したが、そのループ粘着力は本質的に同じであり、そのせん断強さは著しく大きかった。これらの結果を第 2 表にまとめて示した。

実施例 5

単量体予備乳液が426 g のアクリル酸2-エチルヘキシル、150 g のアクリル酸メチル、12 g のアクリル酸、および12 g のAAEMA を含有していた点を除き、再び実施例 3 の操作を繰返した。界面活性剤組成およびその濃度ならびに操作条件は実施例 3 と同じにした。

この生成物は上述の方法で試験した結果、割断値は1.18kg (2.6 ポンド)/25.4mm (1 インチ) 幅 (接着破壊を示す) であり、ループ粘着力は0.50kg (1.1 ポンド)/12.7mm (1/2 インチ) であり、せん断値は1,866 分であった。これらの結果は、せん断値が実施例 3 の接着剤より18倍大きく、ループ粘着力の損失はほとんどまたは全く認められないことを示す。

実施例 7

予備乳液中の単量体組成物が 576 g (96重量%) のアクリル酸ブチル、18 g (3重量%) のアクリル酸および6 g (1重量%) のAAEMA を含有していた点を除き、すべての他の組成および操作条件を同じにして、実施例 6 に記載した操作を繰返した。生成した接着剤は実施例 6 の接着剤より有意に大きいせん断強さを有し、粘着力の損失はほとんどまたは全く認められなかった。

実施例 8

97重量% のアクリル酸2-エチルヘキシルおよび3重量% のアクリル酸の重合体組成に相当する582 g のアクリル酸2-エチルヘキシルおよび18 g のアクリル酸を含有する単量体予備乳液を使用し、界面活性剤組成および操作条件を同一にして、実施例 6 の操作を繰返した。

実施例 9

単量体予備乳液の単量体含有量が576 g のアクリル酸2-エチルヘキシル、18 g のアクリル酸および6 g のAAEMA に相当し、96重量% のアクリル酸2-エチルヘキシル、3重量% のアクリル酸、

および1重量% のAAEMA を含有する重合体を生成した点を除き、実施例 6 に記載した操作を繰返した。この重合体は実施例 8 で得た重合体より有意に大きいせん断値を有し、粘着力の損失はほとんどまたは全く認められなかった。

実施例 10

48.5重量% のアクリル酸ブチル、48.5重量% のアクリル酸2-エチルヘキシルおよび3重量% のアクリル酸の重合体組成に相当する291 g のアクリル酸ブチル、291 g のアクリル酸2-エチルヘキシル、および18 g のアクリル酸を含有する単量体予備乳液を使用して、実施例 6 に記載した操作を繰返した。

実施例 11

単量体予備乳液が48重量% のアクリル酸ブチル、48重量% のアクリル酸2-エチルヘキシル、3重量% のアクリル酸および1重量% のAAEMA の重合体組成に相当する288 g のアクリル酸ブチル、288 g のアクリル酸2-エチルヘキシル、18 g の

特開昭64-36669 (21)

アクリル酸および6gのAAEMAを含有していた点を除き、同一の組成および条件を使用して、実施例6に記載した操作を繰返した。生成した重合体は実施例10の重合体より有意に大きいせん断値を有し、粘着力の損失はほとんどまたは全く認められなかった。

実施例12

単量体予備乳液が288gのアクリル酸ブチル、288gのアクリル酸2-エチルヘキシル、18gのアクリル酸および6gのN-メチロールアクリルアミドを含有していた点を除き、他のすべての操作条件および界面活性剤組成を実施例6に記載したものと同じくし、実施例6に記載した方法によってN-メチロールアクリルアミド含有重合体を得ることができた。生成した重合体は48重量%のアクリル酸ブチル、48重量%のアクリル酸2-エチルヘキシル、3重量%のアクリル酸、および1重量%のN-メチロールアクリルアミドを含有していた。この重合体は実施例10に記載した重合体より有意に大きい凝集（せん断）強さを有し、剥

離値および粘着力は実施例11で得た重合体の剥離値および粘着値より著しく小さかった。

実施例13

圧力反応器に67重量部の水、8.3重量部のポリステップ(Polystep) RA35S（商品名）界面活性剤（米国イリノイ州所在のステパン・ケミカル社から入手できるスルホン化ノニルフェノールポリエチレンオキシマレイン酸のナトリウム塩）、2.5重量%のアクリル酸、0.2重量%のピロリン酸四カリウムおよび0.83重量%の水酸化ナトリウムを連続的にかきまぜながら添加することにより、スチレン-ブタジエン-アクリル酸重合体を製造することができた。2重量部のドデシルメルカプタンを30重量部のスチレンに溶解した溶液を添加し、次いで67.5重量部のブタジエンを導入した。8.3重量部の4重量%過硫酸カリウム溶液を導入することにより反応を開始させ、反応器温度を37.8℃(100°F)にし、0.002gのエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)ナトリウムを添加し、重合を37.8～46.1℃(100～115°F)で1時間続けた。次い

で、反応温度を次の6時間にわたって68.4℃(155°F)まで段階的に上昇し、この温度でさらに24時間重合を続けた。次いで、生成した重合体ラテックス（乾量）50重量部をブレズ・スタビライズド・エステル(Burez Stabilized Ester、商品名) 85（英国ブリストル所在のテネコ・マルローズ社から入手できる不均化ロジン(disproportionated rosin)のペンタエリスリトールエステル）の水性乳液50重量部と混和した。この接着剤について、剥離値、せん断値、ループ粘着力および段ボールに対する保持値を上述の方法により測定することができた。

実施例14

2重量部のAAEMAをブタジエンと共に重合混合物に添加した点を除き、実施例13に記載した方法を繰返した。反応条件、重合体組成および粘着付与剤の混和は実施例13に記載したと同じにした。生成物に関する剥離値、せん断値、ループ粘着値および段ボールに対する保持値は上述の方法によって測定することができ、この結果実施例13の重

合体と比較して有意に大きいせん断値、ならびに少なくとも匹敵するかあるいはより大きい剥離値、ループ粘着値および段ボールに対する保持値を有することが分った。

実施例15

30重量部のスチレン、69重量部のブタジエンおよび1重量部のイタコン酸を含有する単量体混合物を使用し、すべての他の条件および組成は同じにして、実施例13に記載した操作を繰返した。生成したラテックスは実施例13に記載したように粘着付与剤の乳液と混和することができた。強度値は上述のようにして測定することができた。

実施例16

1重量部のAAEMAをブタジエンと共に単量体混合物に添加した点を除き、実施例15に記載した操作を繰返した。上述の試験方法によって評価した際に、この実施例で得た接着剤は実施例15で得た接着剤と比較して有意に大きいせん断強さ、ならびにほぼ匹敵するかあるいはより大きい剥離値、ループ粘着値、段ボールに対する保持値を示した。

第 1 頁の続き

⑤Int.Cl. *

C 09 J 7/02

// C 08 F 220/22

220/26

220/38
220/68

220/68
226/02

226/02

識別記号

J J X

1 0 1

MMK

MNL

庁内整理番号

B-6770-4J

8620-4J

8620-4 J

(2)発明者 ロニー・テイー・スバ
 ダ

アメリカ合衆国カリフォルニア州91781 ウォルナット
シェイデッド ウッド ロード1975